

**(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С
ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)**

**(19) ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**
Международное бюро



554005



(43) Дата международной публикации:
4 ноября 2004 (04.11.2004)

PCT

(10) Номер международной публикации:
WO 2004/094562 A1

(51) Международная патентная классификация⁷:
C10G 1/10, 35/04, C10B 53/00, C08J 11/20

(21) Номер международной заявки: PCT/RU2004/000153

(22) Дата международной подачи:
23 апреля 2004 (23.04.2004)

(25) Язык подачи: русский

(26) Язык публикации: русский

(30) Данные о приоритете:
2003111988 24 апреля 2003 (24.04.2003) RU

(71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме (US): **ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «Н.Т.Д. ТАМАННО»** [RU/RU]; 111020 Москва, ул. 2-я Синичкина, д. 19, кв. 3 (RU) [**OBSCHESTVO S OGRANICHENNOY
OTVETSTVENNOSTYU «N.T.D. TAMANNO»,
Moscow (RU)**].

(72) Изобретатель; и

(75) Изобретатель/Заявитель (только для (US): **БОЧА-
ВЕР Кирилл Зыськович** [RU/RU]; 111250 Москва,
ул. Красноказарменная, д. 3, кв. 287 (RU)
[**BOCHAVER, Kirill Zyskovich, Moscow (RU)**].

(74) Агент: **ПАТЕНТНО-ПРАВОВАЯ ФИРМА «ЮС»;**
125009 Москва, а/я 184 (RU) [**PATENT LAW FIRM
«YUS»**, Moscow (RU)].

(81) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BW, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны): ARIPO патент (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский патент (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), европейский патент (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), патент OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована

С отчётом о международном поиске.

До истечения срока для изменения формулы изобретения и с повторной публикацией в случае получения изменений.

В отношении двухбуквенных кодов, кодов языков и других сокращений см. «Пояснения к кодам и сокращениям», публикуемые в начале каждого очередного выпуска Бюллетеня РСТ.

(54) Title: METHOD FOR RECYCLING RUBBER-CONTAINING WASTES

(54) Название изобретения: СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ РЕЗИНОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

(57) Abstract: The inventive method consists in thermally liquefying wastes in an organic solvent at a temperature equal to or higher than 270°C and a pressure equal to or less than MPa, separating a liquid fraction from an undissolved product and in distilling the liquid fraction into a fraction whose boiling point is equal to or less than 220°C and a fraction whose boiling point is higher than 220°C. For a process initiation, said organic solvent is used in the form of alkylbenzene or a gasoline fraction whose boiling point is equal or less than 220°C. The thermal liquefaction in the organic solvent is carried out at a temperature ranging from 280 to 435°C, a pressure equal to or higher than 2.9 MPa at a mass ratio between said organic solvent and wastes equal to or higher than 1.0. The liquid fraction whose boiling point is equal to or less than 220°C is exposed to a catalytic reforming after which a part thereof is used as a target product. The other part of the liquid fraction whose boiling point is equal to or less than 220°C is used in the form of a solvent and returned for thermally liquefying a new waste lot at a temperature ranging from 280 to 435°C, a pressure equal to or higher than 2.9 MPa and a mass ratio between said organic solvent and wastes equal to or higher than 1.0. The thermal liquefying process having the same process conditions and associated with reforming and returning for thermally liquefying the part of a liquid fraction whose boiling point is equal or less than 220°C and which is already exposed to reforming is continued for a next and subsequent waste lots.

A1

WO 2004/094562



(57) Реферат: Способ включает термоожижение отходов в органическом растворителе при температуре выше 270⁰С и давлении до 6 МПа. Отделяют жидкую фракцию от нерастворенного продукта. Производят дистилляцию жидкой фракции на фракцию с температурой кипения до 220⁰С и на фракцию с температурой кипения 220⁰С. В качестве органического растворителя при запуске процесса используют алкилбензол или бензиновую фракцию с температурой кипения до 220⁰С. Термоожижение партии отходов в органическом растворителе проводят при температуре 280+435⁰С и давлении не менее 2,9 МПа при массовом отношении органического растворителя к отходам более 1,0. Жидкую фракцию с температурой кипения до 220⁰С подвергают каталитическому риформингу. Подвергнутую риформингу часть жидкой фракции с температурой кипения до 220⁰С используют в качестве целевого продукта, а другую часть жидкой фракции с температурой кипения до 220⁰С используют в качестве растворителя и возвращают на термоожижение новой партии отходов при температуре 280+435⁰С и давлении не менее 2,9 МПа при массовом отношении растворителя к отходам более 1,0. Процесс термоожижения на указанных режимах и риформинга продолжают для следующей и последующих партий отходов, возвращая подвергнутую риформингу часть жидкой фракции с температурой кипения до 220⁰С на термоожижение.

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ РЕЗИНОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Область техники

Изобретение относится к утилизации химической промышленности органических промышленных и бытовых резиновых отходов в моторное топливо и химическое сырье, которое в дальнейшем может быть использовано в качестве котельного топлива, битумоподобного связующего или сырья для его производства, технический углерод или сырье для его производства, для электродуговых печей, электролизных ванн, углерод-углеродных материалов (УУМ) для металлургии и т.д., а также небольшое количество углеводородного газа, который можно использовать в виде топлива.

Предшествующий уровень техники

Проблема химической переработки различных органических промышленных и бытовых полимерных отходов, является весьма актуальной в связи с постоянным увеличением их количества, засоряющих природу.

Решение этой проблемы позволяет решить экологическую задачу комплексной и безвредной утилизации резиносодержащих промышленных и бытовых отходов, расширить базу углеводородного сырья, производимого из нефти, углей, горючих сланцев, природных битумов.

Известен способ переработки резиносодержащих отходов в моторное топливо и химическое сырье, включающий термоожижение (термолиз) отходов при повышенном давлении в углеводородном растворителе (Международная заявка WO 95/20007, C08J 11/20, опубл. 27.07.95 г.).

В этом способе в качестве углеводородном растворителя используют отходы производства синтетического каучука, взятые в массовом соотношении к исходным резиносодержащим отходам, равном 2÷ 4:1 соответственно, а процесс термоожижения осуществляется при температуре 270-420⁰С и давлении 1 – 6 МПа.

Кроме того, в одном из вариантов осуществления способа, полученную после дистилляции жидкую фракцию с температурой кипения выше 200⁰С частично возвращают в процесс в качестве добавки к исходному углеводородному растворителю в массовом соотношении 1÷5:10 соответственно, а оставшуюся часть указанной фракции выделяют в качестве целевого продукта.

Преимуществом этого способа является упрощение технологии и увеличение выхода легких фракций с температурой кипения до 200⁰С.

Ограничением способа является использование в качестве растворителя отходов от производства синтетического каучука, а также отходы не всегда 5 доступны в необходимом количестве.

Известен способ переработки органических полимерных отходов, включающих термоожижение отходов при температуре выше 270⁰С при повышенном давлении по меньшей мере в одном растворителе – алкилбензоле, отделение жидкой фракции и ее дистилляцию (Патент Российской Федерации № 10 2167168, С08J 11/04, опубл. 20.05.2001 г.).

В этом способе при термоожижении отходов используют повышенное давление не менее 6,1 МПа, а после дистилляции жидкую фракцию с температурой кипения не менее 210⁰С вводят при термоожижении вновь перерабатываемых отходов в качестве дополнительного компонента к растворителю в масштабе соотношении дополнительного компонента к растворителю не менее 1 : 15 1.

В вариантах осуществления этого способа при термоожижении отходов массовое соотношение растворителя и отходов выбирают от 1 : 1 до 4,2 : 1. Кроме того, после дистилляции жидкую фракцию с температурой кипения не 20 менее 210⁰С вводят массовом соотношении дополнительного компонента к растворителю не менее 5 : 1.

Преимуществом этого способа является использование в качестве органического растворителя алкилбензола.

Ограничением этого способа является его высокая энергоемкость из-за 25 использования в качестве части растворителя жидкой фракции с температурой кипения не менее 210⁰С и необходимости работы при высоких давлениях не менее 6,1 МПа.

Наиболее близким является способ переработки органических полимерных, в том числе и резиносодержащих отходов, включающий при запуске в реакторе термоожижение отходов в органическом растворителе – алкинбензоле 30 при температуре выше 270⁰С и давлении до 6 МПа, отделение жидкой фракции от нерастворенного продукта, дистилляцию жидкой фракции на фракцию с

температурай кипения до 220⁰С и на фракцию с температурой кипения выше 220⁰С (Патент Российской Федерации № 2110535 , C08J 11/04, опубл. 10.05.98 г.).

В этом способе термоожижение отходов производят при температуре 5 270-420⁰С и давлении 1-6 МПа при массовом соотношении растворителя и отходов 2÷4:1 соответственно в присутствии редкоземельного металла или интерметаллидов на основе редкоземельных металлов, или в присутствии гидрида титана, взятых в количестве 0,5-10% от массы реакционной смеси, в качестве растворителя используют алкилбензол, например, толуол, ксиол, диметил-10 триметил-тетраметилбензол или их смеси, или используют в качестве растворителя продукт перегонки «сырого бензола», полулучаемого в результате высокотемпературного коксования каменных углей, что позволяет ускорить процесс переработки отходов и повысить выход жидких продуктов, а также содержание 15 в последних фракций с температурой кипения до 200⁰С. Таким образом, способ позволяет повысить степень конверсии резиносодержащих и других органических отходов.

Ограничениями способа являются:

- для эффективного термоожижения (термолиза) процесс проводят в присутствии редкоземельного металла или интерметаллидов на основе редкоземельных металлов, или в присутствии гидрида титана, взятых в количестве 20 0,5 – 10 % от массы реакционной смеси, что усложняет технологический процесс, а удаление этих дополнительных катализаторов и добавок из образующегося при переработке ценного целевого продукта – технического углерода является очень сложным;
- низкое качество технического углерода из-за большого количества зольных материалов – следствие добавок с растворителем.
- высокий расход растворителя при получении высококачественной бензиновой фракции.

Раскрытие изобретения

В основу настоящего изобретения поставлена задача создания такого 30 способа переработки резиносодержащих отходов, который позволяет ускорить процесс и упростить технологию, повысить производительность процесса по

выходу высокооктановой бензиновой фракции и получения технического углерода, как товарного продукта, и, таким образом, снизить энергоемкость и упростить способ, расширить функциональные возможности и повысить качество получаемых продуктов, уменьшить эксплуатационные расходы.

Для решения поставленной задачи в известном способе переработки резиносодержащих отходов, включающем термоожижение отходов при запуске в реакторе в органическом растворителе при температуре выше 270°C и давлении до 6 МПа, отделение жидкой фракции от нерастворенного продукта, дистилляцию (в процессе термоожижения) жидкой фракции на фракцию с температурой кипения до 220°C и на фракцию с температурой кипения выше 220°C , согласно изобретению термоожижение при запуске в реакторе партии отходов в органическом растворителе проводят при температуре $280 \div 0^{\circ}\text{C}$ и давлении не менее 2,9 МПа при массовом отношении органического растворителя к отходам более 1,0, жидкую фракцию с температурой кипения до 220°C подвергают каталитическому риформингу, подвергнутую каталитическому риформингу часть жидкой фракции с температурой кипения до 220°C используют в качестве целевого продукта, а другую подвергнутую каталитическому риформингу часть жидкой фракции с температурой кипения до 220°C используют в качестве растворителя и возвращают на термоожижение новой партии отходов при температуре $280 \div 0^{\circ}\text{C}$ и давлении не менее 2,9 МПа при массовом отношении растворителя к отходам более 1,0, полученную для новой партии отходов жидкую фракцию с температурой кипения до 220°C подвергают каталитическому риформингу, подвергнутую каталитическому риформингу для новой партии отходов часть жидкой фракции с температурой кипения до 220°C используют в качестве целевого продукта, а другую подвергнутую каталитическому риформингу часть жидкой фракции с температурой кипения до 220°C вновь возвращают на термоожижение следующей партии отходов, процесс на указанных режимах термоожиждения и каталитического риформинга продолжают для следующей и последующих партий отходов, при этом возвращают подвергнутую каталитическому риформингу часть жидкой фракции с температурой кипения до 220°C на термоожижение для последующих партий отходов.

Возможны дополнительные варианты осуществления заявленного способа, в которых целесообразно, чтобы:

- в качестве органического растворителя использовали алкилбензол и/или бензиновую фракцию с температурами кипения до 220⁰C;

5 - подвергнутую каталитическому риформингу часть жидкой фракции с температурой кипения до 220⁰C возвращали на термоожижение новой партии отходов при давлении в интервале не менее 2,9 МПа ÷ не более 5 МПа при мас-совом отношении растворителя к отходам в интервале более 1,0 ÷ не более 3,0.

В результате процесса термоожижения резиносодержащих отходов по 10 предлагаемому способу в качестве целевых продуктов получают:

- небольшое количество углеводородных газов (2,0 – 5,3 % масс.);

- фракцию легких углеводородов, выкипающих при температуре 60- 220⁰C;

-фракцию тяжелых углеводородов, выкипающих при температуре выше

15 220⁰C;

- технический углерод в виде порошка.

Легкая фракция жидких углеводородов с температурой кипения до 220⁰C является смесью углеводородов растворителя и углеводородов, полученных из резины, в результате термолиза, и представляет собой маловязкую (с вязкостью бензина) жидкость светло-желтого цвета, имеющую запах ароматики и непредельных углеводородов, перегоняющуюся обычно в пределах 60 – 220⁰C. Концентрация ароматических веществ – бензола и алкилбензолов около 60 % вес (см. таблицу 1, колонку 2).

Тяжелая фракция жидких углеводородов, полученная в результате тер- 25 моожижения (термолиза) резины, имеет небольшую (не более 5 % вес.) примесь углеводородов легкой фракции и представляет собой черную вязкую (конси- стенция легкой нефти) жидкость, застывающую в пределах 0 ÷ +5⁰C.

Технический углерод – продукт термолиза резины – легких пылевидный порошок, черного цвета, легкосыпучий.

30 Как известно из аналогов, действующей частью термоожижения (термо- лиза терморастворения) является алкилбензол (или смесь алкилбензолов). По-

этому, для активации процесса термолиза целесообразно увеличить концентрацию ароматики в растворителе.

Это достигается после отделения жидкой фракции от нерастворенного продукта и дистилляции непосредственно при термоожижении жидкой фракции путем риформинга паров легкой фракции термолиза с температурой кипения до 220⁰C.

Для этого легкую фракцию жидких углеводородов (продуктов термоожижения) подвергают риформингу, например, в стационарном слое катализатора высококремнеземного цеолита (типа ZSM – 5, промотированного 2% ZnO), при температуре 440 – 520⁰C (см., например, патент РФ № 2130960). При риформинге могут быть использованы другие известные и различные способы получения высокооктановых бензиновых фракций и ароматических углеводородов (см., например, патент РФ № 2039790).

Таким образом, в отличие от известных способов процесс термоожижения отходов осуществляют с органическим растворителем, полученным в результате самого процесса термоожижения, причем в целях активации термоожижения последующих партий отходов полученную в результате дистилляции в реакторе термоожижения легкую фракцию с температурой кипения до 220⁰C перед использованием ее качестве органического растворителя для термоожижения последующей партии отходов подвергают риформингу. Полностью отсутствует потребность в дефицитном органическом растворителе для термоожижения последующих партий отходов, а также других активаторов термолиза, например, редкоземельных металлов, интерметаллидов, гидрида титана и других веществ.

Балансовый жидкий продукт, накапливающийся при циркуляции легкой фракции жидких углеводородов через процессы риформинга и термоожижения представляет собой высокоароматизированную, изомеризованную и поэтому высокооктановую малосернистую компоненту автобензина. Часть этого целевого продукта отбирают и используют по назначению по мере накопления излишков. Подвергнутую каталитическому риформингу оставшуюся часть жидкой фракции с температурой кипения до 220⁰C возвращают на термоожижение следующей партии отходов.

Указанные преимущества, а также особенности осуществления изобретения поясняются лучшим вариантом его выполнения со ссылками на чертежи.

Краткий перечень чертежей

Фигура 1 изображает технологическую схему установки, реализующей 5 предлагаемый способ;

Фиг. 2 –функциональную схему пилотной установки, которая использовалась для определения режимов.

Вариант осуществления изобретения

На фиг. 1 схематично показаны: реактор 1 термолиза, узел 2 подготовки 10 и подачи резиносодержащих отходов, реактор 3 риформинга, холодильник-конденсатор 4, газожидкостный сепаратор 5, насос 6, трубчатая печь 7, распределительное устройство 9, ректификационная колонна 10.

Технологический процесс термоожижения (термолиза) резиносодержащих отходов начинается с подготовки сырья, например, изношенных автопокрышек. Резиносодержащие отходы моют, измельчают и отделяют от шлама I 15 (металлокорда, текстиля, грязи) в узле 2 и подают в реактор 1 (конический) с псевдоожженным слоем резиновой крошки и технического углерода в растворителе, находящимися в состоянии близком к псевдокритическому.

В псевдоожженном слое растворителя происходит термолиз резины и 20 превращение ее в продукты термолиза:

II – жидкые тяжелые углеводороды с температурой кипения выше 220⁰C,

III – технический углерод в виде порошка, отбираемый из реактора 1 пневмотранспортом,

IV- газопаровая фракция легких углеводородов с температурой кипения 25 до 220⁰C.

Поток IV охлаждают и частично конденсируют в холодильнике-конденсаторе 4, подвергают сепарации газожидкостном сепараторе 5. Фракцию жидкых легких углеводородов V (ФЛУ) насосом 6 подают в трубчатую печь 7 (с огневым подогревом), где ее подогревают до температуры, необходимой для осуществления риформинга в реакторе 3. Если, например, используется стационарный слой катализатора риформинга, содержащий цеолит типа ZSM-5, промотированный 2 % ZnO (см., например, патент РФ № 2130960) то, в трубча-

той печи 7 нагревают ФЛУ V до температуры около 500 $^{\circ}\text{C}$, при этом температура ФЛУ после риформинга составляет примерно 450 $^{\circ}\text{C}$.

Затем продукт риформинга направляют в распределительное устройство 9 реактора 1 в качестве органического растворителя.

Балансовую часть ЛФУ отбирают из циркулирующего потока и направляют в ректификационную колонну 10 на стабилизацию с целью получения фракции автобензина VI, газа сепарации VII и стабилизации VIII (используют в качестве топлива в трубчатой печи 7). Вместе с жидкими тяжелыми углеводородами II с температурой кипения выше 220 $^{\circ}\text{C}$ из реактора 1 удаляют остатки металлокорда IX.

На фиг. 2 схематично показаны: реактор 1 термолиза (электронагреваемый, герметичный) с мешком из стекло- или углеткани для резиновой крошки или более крупных фрагментов автошин, реактор 3 риформинга с цеолитом-содержащим катализатором, холодильник-конденсатор 4 паров продуктов термолиза (водяной), газожидкостный сепаратор 5, газовый счетчик 16, термометры 17, манометры 18, мерная емкость 19 для легкой фракции жидких углеводородов, мерная емкость 20 для тяжелой фракции продуктов, пробоотборник 21, регулируемый вентиль 22, запорные вентили 23, электронагреватели 24.

Опыты проводились в следующей последовательности:

В мешок реактора 1 объемом 12 л помещают фрагменты автошин или крошку резиносодержащих отходов. Заливают в реактор 1 растворитель. Производят нагревание внутреннего объема реактора 1 до температуры 280 \div 350 $^{\circ}\text{C}$, поддерживая при этом давление на уровне 2,5 \div 5,0 МПа. Далее повышение температуры продолжается за счет экзотермической реакции термоожижения (термолиза). В зависимости от массового отношения отходов к органическому растворителю (пусковому) (или к растворителю при использовании жидкой легкой фракции углеводородов в качестве последующего растворителя) температура поднимается до уровня 330 \div 500 $^{\circ}\text{C}$. За счет расширения и испарения растворителя и образования углеводородного газа давление повышается до 2,5 \div 5,0 МПа и поддерживается на заданном уровне 2,5 \div 5,0 МПа путемброса части паров органического растворителя и газа через реактор 3 риформинга, холодильник-конденсатор 4, газожидкостной сепаратор 5 и вентиль 22. Количество

ство углеводородного газа регистрируют газовым счетчиком 16. Температуру и давление в реакторах 1 и 3 регистрируют термометрами 17 и манометрами 18.

Прекращение повышения температуры в реакторе 1 означает окончание процесса термоожижения (термолиза). После пятнадцатиминутной выдержки давление в системе установки сбрасывают до атмосферного. При этом в течение всей продолжительности опыта газовым счетчиком 16 регистрируют количество не сконденсировавшегося газа – продукта термолиза. Жидкий продукт (легкая жидккая фракция НК – 220⁰С) из газожидкостного сепаратора 5 сливают в мерную емкость 19. После остывания реактора 1 его разгерметизируют, дос-
10 тают и взвешивают технический углерод в мешке. Сливают тяжелую фракцию жидких углеводородов в мерную емкость 20. Продукты реакции из мерных ем-
костей 19 и 20 и пробоотборника 21 подвергают анализу по определению их
состава. Часть фракции НК-220⁰С, подвергнутую риформингу используют в ка-
честве растворителя для следующего опыта. Таким образом, последующее
15 термоожижение производят за счет полученного в результате предыдущего опыта растворителя (легкой фракции, подвергнутой риформингу). Результаты риформинга растворителя сведены в таблицу 1, третья колонка.

Результаты опытов по определению режимов термоожижения сведены в таблицу 2.

20 Таблица дает возможность оценить влияние массового отношения растворитель : резина, температуры, давления процесса и состава растворителя на качество и выход продуктов:

25 - отношение растворитель : резина равное 0,774 привело к комкованию технического углерода из-за высокой температуры разгона процесса за счет экзотермического тепла реакции при малой теплоемкости продуктов термолиза и нехватки растворителя для проведения последующей операции термоожижения (таблица 2, опыт 1);

30 - отношение растворитель : резина равное 0,93 (таблица 2, опыт 2) дало выход качественных целевых продуктов, но практически легкой фракции хватает только на получение растворителя для повторного термоожижения, и получается совсем небольшая часть целевого продукта – бензиновая фракция с температурой кипения до 220⁰С. Опыт показывает, что отсутствует возмож-

ность получить хотя бы весомую часть целевого продукта – высокооктановой бензиновой фракции, поэтому целесообразно использовать отношение растворитель : резина более 1,0;

- увеличение отношения растворитель : резина до 3,0 (таблица 2, опыт 8)

5 приводит к увеличению расхода энергии на поддержание циркуляции большого количества растворителя, увеличения объемов аппаратов реакторов 1, 3, как самого термолиза, так и процесса риформинга, поэтому отношение более 3 нерентабельно;

10 - при температуре 260⁰C и ниже (опыт 12), а также при давлении 2,5 МПа и ниже (таблица 2, опыты 5, 11) реакция термоожижения не идет, резина разбухает в растворителе, но не растворяется;

- при использовании растворителя, не подвергнутого риформингу на стадии возврата легкой фракции на термоожижение резко возрастают потери (таблица 2, опыт 13).

15 В таблице 1 приведены результаты хроматографического анализа легкой фракции продуктов, полученных при термоожижении резины до риформинга (таблица 1, колонка 2) и после него (таблица 1, колонка 3). Содержание в активных алкилбензолах соответственно 60 и 80% вес. Риформинг превращает парафиновые, наитеновые и непредельные углеводороды в ароматику (алкин-20 бензолы).

Приведенные в таблице 2 результаты опытов подтверждают высокую эффективность термоожижения (термолиза) резины при температуре от 280 до 435⁰C и давлении не менее 2,9 до 5 МПа, что соответствует параметрам близким к псевдокритическим для смеси углеводородов легкой жидкой фракции термолиза с интервалом кипения от НК до 220⁰C. Как видно из таблицы 2 по выпшать давление выше 5 МПа нецелесообразно, т.к. это не увеличивает выхода целевого продукта и приводит к излишним энергетическим затратам.

Для справки: критические параметры алкилбензолов:

- толуола P_{kp}= 4,0 МПа t_{kp} = 320,8⁰C,

30 - метаксилола P_{kp}= 3,5 МПа t_{kp} = 346,0⁰C,

- этилбензола P_{kp}= 3,7 МПа t_{kp} = 346,4⁰C, и т.д.

Запуск процесса термоожижения производят с помощью органического растворителя, например, любого технического алкилбензола или смеси алкилбензолов с температурой кипения до 220⁰С. При отсутствии алкилбензолов возможно использование любой бензиновой фракции с температурой кипения до 220⁰С. Проводят несколько циклов термоожижения с тем, чтобы состав растворителя для последующих операций стабилизировался за счет образования новых порций растворителя и постепенного перевода начального органического растворителя в отбираемую часть (излишек) легкой фракции.

При ограниченном количестве алкилбензола и недостатка его для пускового объема органического растворителя, как показали исследования, можно добавлять в него любой прямогонный бензин. Так, для запуска процесса был использован прямогонный бензин с содержанием ароматических углеводородов 14 %. Путем многократной циркуляции его в установке (фиг. 1) содержание алкилбензолов возросло и стабилизировалось на уровне 80 %. В другом случае для запуска процесса был использован толуол в смеси с прямогонным бензином. В результате многократной циркуляции содержание алкилбензолов также возросло до 80 %.

Промышленная применимость

Наиболее успешно заявленный способ переработки резиновых отходов промышленно применим в химической переработке в моторное топливо и химическое сырье различных резиновых материалов, преимущественно автошин.

Таблица 1

Групповой состав фракции 60-220⁰C

5

Углеводороды	После Ректора 1, % вес.	После Ректора 3, % вес.
Ароматические (алкилбензолы)	60,3	77,4
Олефины	8,2	2,5
Нафтены	11,4	3,8
Диеновые	0,3	0,0
Н-парафины	11,0	7,1
Изо-парафины	8,6	8,9
Нерасшифрованные	0,2	0,3
Итого	100	100

Таблица 2

№№ опытов	1	2	3	4	5	6	7
Вид фрагментов автошин	Крошки 4-10 мм, (легковые автошины)						
Вес фрагментов автошин, г	3874	3220	2300	2300	2300	2300	2300
Вес растворителя, г	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000
Температура принудительного разогрева продуктов в реакторе Р 1, °С	320	320	320	280	320	320	320
Температура в реакторе Р 1, в результате экзотермичности процесса термолиза	500	420	400	350	330	350	390
Давление в реакторе Р 1, МПа	4,3	4,5	3,8	3,8	2,5	2,9	3,0
Техуглерод, г	2014	1610	1016	1092	3694	1680	1100
Металлокорд, г	-	-	-	-	-	-	-
Легкая фракция, г	2393	3010	3720	3563	700	3125	3610
Прирост легкой фракции	- 607	+10	+720	+563	-2300	+125	+610
Тяжелая фракция, г	2146	1352	242	374	497	312	398
Вид техуглерода	Черный порошок + спекшиеся комки	Сухой порошок	Сухой порошок	Сухой порошок	Влажные комья набухшей резины	Черный порошок + комья	Черный сухой порошок
Вид легкой фракции	Светло-желтая жидкость						
Вид тяжелой фракции	Черная густая жидкость	Черная жидкость	Черная жидкость	Черная жидкость	Черная жидкость	Черная жидкость	Черная жидкость
Количество газа, мл	171	147	172	135	80	103	154
Потери, г	140	101	150	136	329	80	128
Потери, % вес.	3,8	3,1	6,5	5,9	14,3	3,4	5,6
Отношение растворитель :резина	0,774	0,93	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3

Продолжение таблицы 2

№№ опытов	8	9	10	11	12	13
Вид фрагментов автошин	Крошки 4-10 мм, (легко-вые автошины)	Чипсы 80x120 мм (гру-зовые автошины)	Чипсы 80x120 мм (гру-зовые автошины)	Крошки 4-10 мм, (легко-вые автошины)	Крошки 4-10 мм, (легко-вые автошины)	Крошки 4-10 мм, (легко-вые автошины))
Вес фрагментов автошин, г	1000	1103	1963	2300	2300	2300
Вес растворителя, г	3000	3000	3000	3000*	3000	3000***
Температура принудительного разогрева продуктов в реакторе Р 1, °С	320	340	340	320	260	320
Температура в реакторе Р 1, в результате экзотермичности процесса термолиза	340	350	435	320	260	370
Давление в реакторе Р 1, МПа	3,8	3,9	5,0	-	1,5	4,0
Техуглерод, г	429	480	842	2500**	2500**	1100
Металлокорд, г	-	276	486	-	-	-
Легкая фракция, г	3590	3531	3182	700	700	3420
Прирост легкой фракции	+590	+531	+182	-2300	-2300	+420
Тяжелая фракция, г	184	116	163	2100	2100	390
Вид техуглерода	Сухой порошок	Сухой порошок	Сухой порошок	** Разбухшая крошка резины	** Разбухшая крошка резины	Черный сухой порошок
Вид легкой фракции	Светло-желтая жидкость	Светло-желтая жидкость	Светло-желтая жидкость	Светлая жидкость	Светло-желтая жидкость	Черная жидкость
Вид тяжелой фракции	Черная жидкость	Черная жидкость	Черная жидкость	Темная текущая жидкость	Темная текущая жидкость	Черная жидкость
Количество газа, нл	140	51	122	-	-	150
Потери, г	25	41	168	-	-	240
Потери, % вес.	2,5	1,0	8,54	-	-	10,4
Отношение растворитель : резина	3,0	2,719	1,528	1,3	1,3	1,3

* - растворитель бензин с содержанием ароматических углеводородов менее 10

%.

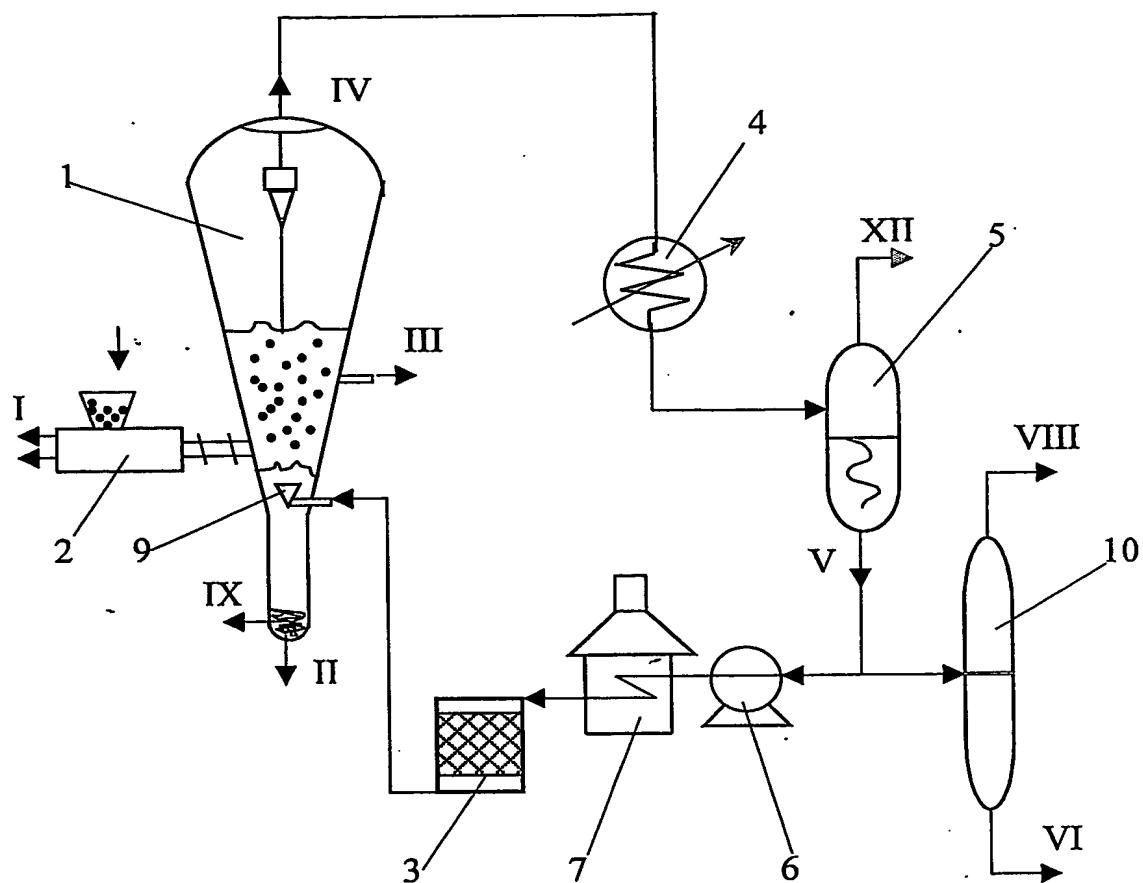
5 *** - растворитель ФЛУ без риформинга.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ переработки резиносодержащих отходов, включающий термоожижение отходов при запуске в органическом растворителе при температуре выше 270°C и давлении до 6 МПа, отделение жидкой фракции от нерастворенного продукта, дистилляцию жидкой фракции на фракцию с температурой кипения до 220°C и на фракцию с температурой кипения выше 220°C , отличающийся тем, что при запуске термоожижение партии отходов в органическом растворителе проводят при температуре $280 \div 435^{\circ}\text{C}$ и давлении не менее 2,9 МПа при массовом отношении органического растворителя к отходам более 1,0, жидкую фракцию с температурой кипения до 220°C подвергают каталитическому риформингу, подвергнутую каталитическому риформингу часть жидкой фракции с температурой кипения до 220°C используют в качестве целевого продукта, а другую подвергнутую каталитическому риформингу часть жидкой фракции с температурой кипения до 220°C используют в качестве растворителя и возвращают на термоожижение новой партии отходов при температуре $280 \div 435^{\circ}\text{C}$ и давлении не менее 2,9 МПа при массовом отношении растворителя к отходам более 1,0, полученную для новой партии отходов жидкую фракцию с температурой кипения до 220°C подвергают каталитическому риформингу, подвергнутую каталитическому риформингу для новой партии отходов часть жидкой фракции с температурой кипения до 220°C используют в качестве целевого продукта, а другую подвергнутую каталитическому риформингу часть жидкой фракции с температурой кипения до 220°C вновь используют в качестве растворителя и возвращают на термоожижение следующей партии отходов, процесс на указанных режимах термоожижения и каталитического риформинга продолжают для следующей и последующих партий отходов, при этом возвращают подвергнутую каталитическому риформингу часть жидкой фракции с температурой кипения до 220°C соответственно вновь на термоожижение для последующих партий отходов.
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что при запуске в качестве органического растворителя используют алкилбензол и/или бензиновую фракцию с температурами кипения до 220°C .

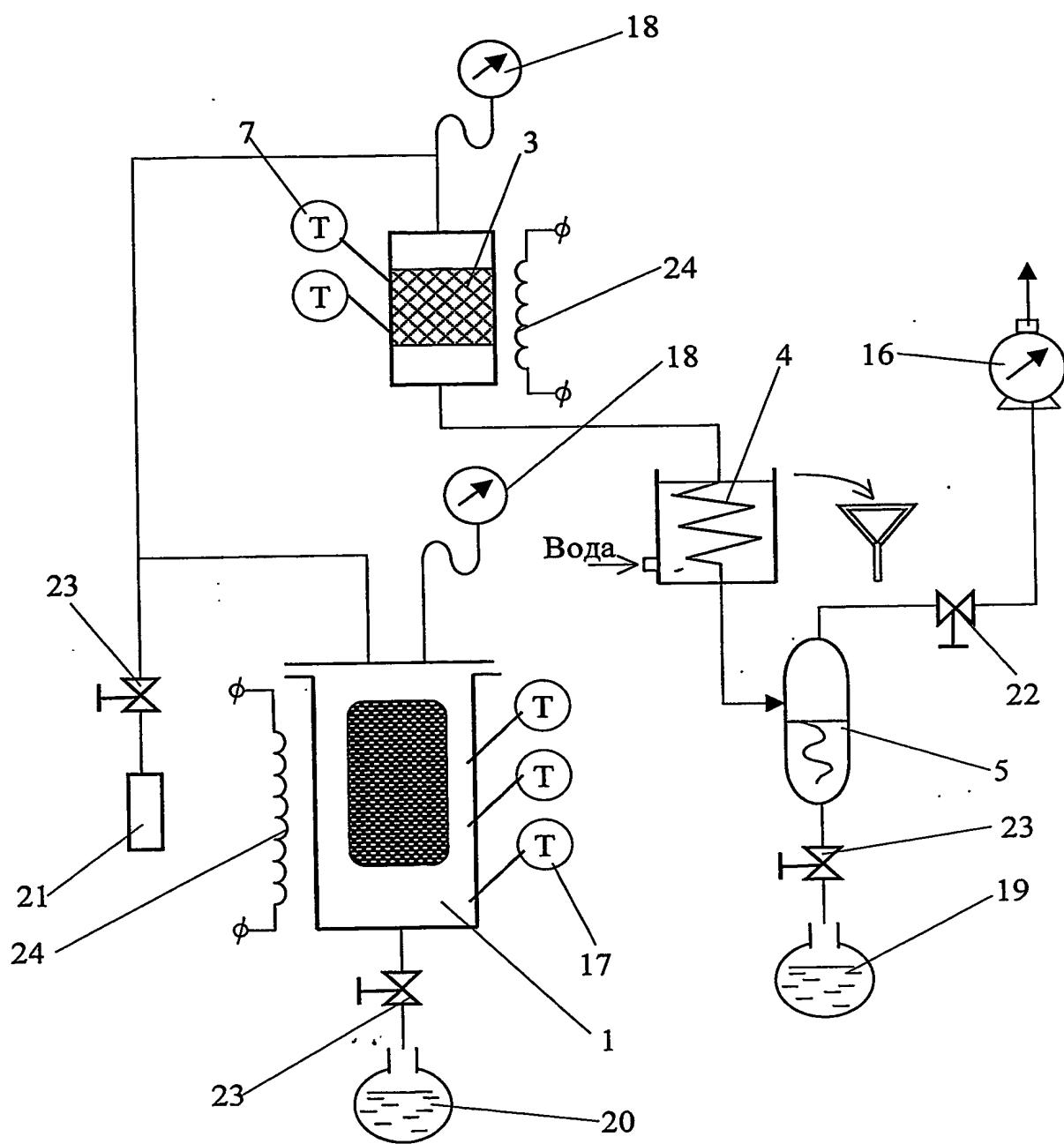
3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что подвергнутую катализитическому риформингу часть жидкой фракции с температурой кипения до 220⁰С возвращают на термоожижение новой партии отходов при давлении в интервале не менее 2,9 МПа ÷ не более 5 МПа при массовом отношении растворителя к 5 отходам в интервале более 1,0 ÷ не более 3,0.

1/2



Фиг. 1

2/2



Фиг. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2004/000153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G 1/10, 35/04, C10B 53/00, C08J 11/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC -/-:

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) -/-:

C10G 1/10, 35/04, C10B 53/00, C08J 11/04, 11/08, 11/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RU2110535 C1 (OBSCHESTVO S OGRANICHENNOI OTVETSTVENNOSTJU "EKODEST") 10.05.1998	1-3
A	WO 2002/14412 A1 (LETECHINA TATYANA VLADIMIROVNA et al) 21.02.2002	1-3
A	RU 2109770 C1 (PLATONOV VLADIMIR VLADIMIROVICH et al) 27.04.1998	1-3

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 August 2004 (16.08.2004)

Date of mailing of the international search report

02 September 2004 (02.09.2004)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №

PCT/RU 2004/000153

A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

C10G 1/10, 35/04, C10B 53/00, C08J 11/20

Согласно международной патентной классификации (МПК-7)

В ОБЛАСТИ ПОИСКА:

Пронесенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-7:

C10G 1/10, 35/04, C10B 53/00, C08J 11/04, 11/08, 11/20

Другая пронесенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, поисковые термины):

С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	RU 2110535 C1 (ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕСТВЕННОСТЬЮ "ЭКОДЕСТ") 10.05.1998	1-3
A	WO 2002/14412 A1 (ЛЕТЕЧИНА ТАТЬЯНА ВЛАДИМИРОВНА и др.) 21.02.2002	1-3
A	RU 2109770 C1 (ПЛАТОНОВ ВЛАДИМИР ВЛАДИМИРОВИЧ и др.) 27.04.1998	1-3

Последующие документы указаны в продолжении графы С.

данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов

Δ документ, определяющий общий уровень техники

Ι: более ранний документ или патент, но опубликованный на дату международной подачи или после нее

Ο: документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

Ρ: документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета и т.д.

Τ: более поздний документ, опубликованный после даты

приоритета и приведенный для понимания изобретения

Х: документ, имеющий наибольшее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень

Ү: документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории

& документ, являющийся патентом-аналогом

Дата действительного завершения международного поиска: 16 августа 2004 (16. 08. 2004)

Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 02 сентября 2004 (02. 09. 2004)

Написание и адрес Международного поискового органа
Федеральный институт промышленной
собственности
РФ.123995, Москва, Г-59, ГСП-5, Бережковская наб.,
30.1 Факс 243-3337, телегайп: 114818 ПОДАЧА

Уполномоченное лицо:

Л. Реутова

Телефон № 240-25-91